

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 35 19575 A1**

⑤① Int. Cl. 4:
B41M 5/18

②① Aktenzeichen: P 35 19 575.4
②② Anmeldetag: 31. 5. 85
②③ Offenlegungstag: 5. 12. 85

DE 35 19575 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
31.05.84 JP 111 729/84

⑦① Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

⑦④ Vertreter:
Glaeser, J., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Kressin, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:
Hayashi, Takayuki; Matsukawa, Hiroharu; Ikeda,
Kensuke, Fujinomiya, Shizuoka, JP

⑤④ **Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier**

Es wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier vorgeschlagen, das einen Schichtträger mit (a) einer darauf befindlichen farbbildenden Schicht, die einen praktisch farblosen elektronenliefernden Farbstoff und eine saure Substanz, die zur Ausbildung einer Färbung beim Kontakt mit dem Farbstoff während des Erhitzens fähig ist, aufweist, und (b) einer Überzugsschicht, die einen Siliciumatome im Molekül enthaltenden modifizierten Polyvinylalkohol und mindestens eines der Materialien kolloidale Kieselsäure und/oder amorphe Kieselsäure umfassenden Binder enthält, auf der Farbausbildungsschicht umfaßt.

DE 35 19575 A1

KOHLER GLAESER KRESSIN

Patentanwälte · European Patent Attorneys

3519575

MÜNCHEN
DR. H.-R. KRESSIN

HAMBURG
DIPL.-ING. J. GLAESER

DR. E. WIEGAND (1932-1980)
DIPL.-ING. W. NIEMANN (1937-1982)
DR. M. KOHLER (1965-1984)

KANZLEI / OFFICE:
HERZOG-WILHELM-STR. 16
D-8000 MÜNCHEN 2

W. 44714/85 - Ko/Hi

31. Mai 1985

Fuji Photo Film Co., Ltd.
Minami Ashigara-Shi, Kanagawa (Japan)

Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier

Patentansprüche

1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, bestehend aus einem Schichtträger mit einer darauf ausgebildeten
wärmeempfindlichen, farbbildenden Schicht, die einen praktisch farblosen elektronenliefernden Farbstoff und eine
5 saure Substanz, die zur Ausbildung einer Färbung beim Kontakt mit dem Farbstoff während des Erhitzens fähig ist, enthält, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Beschichtungsschicht einen Binder enthält, welcher einen modifizierten Polyvinylalkohol, welcher Silicium-
10 atome im Molekül enthält, aufweist, und daß mindestens eines der Materialien kolloidale Kieselsäure und amorphe Kieselsäure auf der farbbildenden Schicht vorliegt.

Telefon
Telephone
(089) 55 54 76/7

Fernschreiber
Telex
529068 KARP

Telekopierer
Facsimile
(089) 59 56 91

Postgim München
Kto.-Nr. 160954-804
BLZ 700 100 80

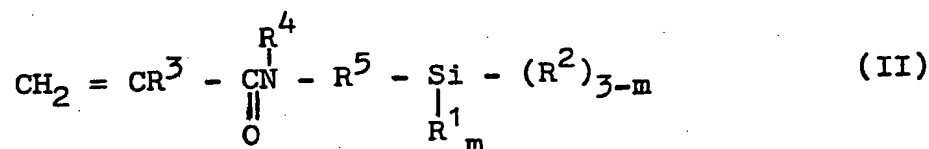
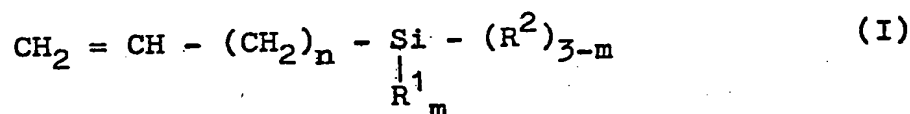
Deutsche Bank München
Kto.-Nr. 2825586
BLZ 700 700 10

Bayer. Vereinsbank München
Kto.-Nr. 966012
BLZ 700 202 70

3519575

2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der modifizierte Polyvinylalkohol aus einem Copolymeren eines Vinylesters und eines olefinisch ungesättigten, ein Siliciumatom enthaltenden Monomeren besteht.

3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Copolymere aus einem Copolymeren aus Vinylacetat und einem olefinisch ungesättigten Monomeren entsprechend den allgemeinen Formeln (I) oder (II) besteht:



worin n eine Zahl von 0 bis 4, m eine Zahl von 0 bis 2, R¹ eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R² eine Alkoxygruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxygruppe, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die mit einem sauerstoffhaltigen Substituenten substituiert ist, oder eine Acyloxygruppe, die mit einem sauerstoffhaltigen Substituenten substituiert ist, R³ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen organischen Rest, worin die Kettenkohlenstoffatome mit Sauerstoff oder Stickstoff verbunden sind, mit der Maßgabe bedeuten, daß, falls das Monomere zwei oder mehr Reste R¹ enthält, die Reste R¹ gleich oder unterschiedlich sein können und, falls das Monomere zwei oder mehr Reste R² enthält, die Reste R² gleich oder unterschiedlich sein können.

4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidale Kieselsäure Kieselsäurekörner mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 10 nm bis 100 nm enthält, das spezifische Gewicht dieser Körner etwa 1,1 bis 1,3 beträgt und der pH-Wert der kolloidalen Lösung etwa 4 bis 10 beträgt und daß die amorphe Kieselsäure eine primäre Korngröße von etwa 10 bis 30 μ m, eine sekundäre Korngröße von etwa 0,5 bis 10 μ m, einen Ölabsorptionsbetrag von etwa 150 bis 300 ml/100 g, ein scheinbares spezifisches Gewicht von etwa 0,1 bis 0,3 g/ml und einen pH-Wert in 5 %iger wäßriger Suspension von etwa 6 bis 10 besitzt.
5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an kolloidaler Kieselsäure und amorpher Kieselsäure in der Beschichtungsschicht etwa 0,05 bis 10 Gewichtsteile, bezogen auf 1 Gewichtsteil des modifizierten siliciumhaltigen Polyvinylalkohols, beträgt.
6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an kolloidaler Kieselsäure und amorpher Kieselsäure, die in der Beschichtungsschicht vorliegt, etwa 0,1 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 1 Gewichtsteil des modifizierten siliciumhaltigen Polyvinylalkohols, beträgt.
7. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsschicht zu einer Menge von etwa 0,2 bis 5,0 g/m² aufgezogen ist.

3519575

8. Wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Beschichtungsschicht zu einer Menge von etwa 0,5 bis 3 g/m² aufgezogen ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier zur Aufzeichnung mittels einer Wärmefeder oder einer Thermalkopfes und dgl. und betrifft insbesondere ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier mit verringertem Schleier, verbessertem Aufzeichnungsbildverhalten, verringerter Haftung (Blockierung) und verringertem Kleben und Verschmutzen der Thermalköpfe.

Bei wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieren wird das Aufzeichnungsbild durch eine physikalische oder chemische Änderung der Substanzen erhalten, die durch Wärmeenergie verursacht wird, und es ist eine Anzahl derartiger thermischer Verfahren bekannt.

In letzter Zeit wurden die wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere zur Aufzeichnung der Abgabe eines Faksimile oder eines Computers verwendet, die eine primäre Farbausbildung ohne Erfordernis einer Entwicklung liefern. Derartige Papiere vom Farbstofftyp sind in den japanischen Patentveröffentlichungen 4160/68 und 14039/70 und der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 27253/80, entsprechend US-PS 4 283 458, beschrieben.

Ganz allgemein wird, falls ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier als Aufzeichnungspapier verwendet wird, der Vorteil eines kleinen und leichten Aufzeichnungsgerätes erhalten. Infolgedessen gelangten derartige Papiere in weiten Gebrauch. Andererseits haben die üblichen wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere den Fehler, daß das aufgezeichnete Bild durch Haftung von verschiedenen Chemikalien oder Ölen gelöscht werden kann und daß das Papier leicht geschleiert wird. Da derartige Fehler ernsthafte Probleme beim praktischen Gebrauch darstellen, wurden Verbesserungen versucht, und insbe-

sondere ist es üblich, eine Schutzschicht auf der wärmeempfindlichen Schicht auszubilden.

In der japanischen Patentveröffentlichung 27880/69 ist eine Schicht beschrieben, die ein nichtklebriges
5 Gleitmittel enthält, welches bei einer niedrigeren Temperatur als der Betriebstemperatur schmilzt, und es ist in einem wasserlöslichen Polymeren, beispielsweise Polyvinylalkohol dispergiert. Die Schicht ist auf der wärmeempfindlichen, farbbildenden Schicht ausgebildet, um
10 eine Verschmutzung der Oberfläche der Markierung (Wärme) während des Erhitzens zu verhindern. Jedoch sind bei diesem Verfahren die Beständigkeit gegenüber verschiedenen Chemikalien oder Ölen und die Beständigkeit gegenüber Wasser unzureichend.

15 Darüber hinaus hat dieses Verfahren den Nachteil des Klebens, wenn es für Faksimile verwendet wird.

Um die vorstehend aufgeführten Probleme der wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere mit einer Schutzschicht zu beheben, indem die Beständigkeit gegenüber
20 verschiedenen Chemikalien, die Wasserbeständigkeit, das Kleben, der Druckschleier oder die Haftung von Schmutz verbessert werden, wurde vorgeschlagen, hydrophobe polymere Substanzen und verschiedene wasserlösliche Polymere zu verwenden, welche zusammen mit Wasserfestmachungsmitteln oder mit Füllstoffen verwendet werden können (Veröffentlichte japanische Patentanmeldungen
30437/73, 31958/73, 19840/78, 14751/79, 53545/79,
111837/79, 128349/79, 126193/81, 139993/81, 10530/82
(entsprechend US-PS 4 346 343), 29491/82, 1053925/82,
30 115391/82 (entsprechend US-PS 4 415 627), 144793/82
(entsprechend US-PS 4 444 819), 107884/82, 53484/83 und 193189/83).

Jedoch haben diese Verfahren den Nachteil, daß die Beständigkeit gegenüber verschiedenen Chemikalien, Ölen und Wasser unzureichend bleibt, daß die Empfindlichkeit verringert wird, daß die Klebeigenschaften unzureichend
5 sind, die Blockierung, beispielsweise die Haftung im Fall der Zwischenschichtung von Wasser zwischen Oberfläche/Oberfläche oder Oberfläche/Rückfläche verursacht wird und komplizierte Produktionsstufen erforderlich sind, wodurch die Kosten steigen. Infolgedessen sind
10 diese Vorschläge für den industriellen Gebrauch insgesamt nicht annehmbar.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in einem industriell vorteilhaften wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapier, das eine gute Druckdichte, Beständigkeit
15 keit gegenüber verschiedenen Chemikalien, Ölen und Wasser sowie Antikleb- und Antiblockiereigenschaften liefert.

Diese und weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden durch ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier erreicht, das aus einem Schichtträger mit (a)
20 einer darauf befindlichen wärmeempfindlichen Farbausbildungsschicht, die einen praktisch farblosen elektronenliefernden Farbstoff und eine saure Substanz, die zur Ausbildung einer Färbung bei Kontakt mit dem Farbstoff
25 während des Erhitzens fähig ist, und (b) eine darauf befindliche Überzugsschicht, die einen Binder enthält, der einen modifizierten Polyvinylalkohol mit Siliciumatomen und kolloidale Kieselsäure und/oder amorphe Kieselsäure
als Hauptkomponenten aufweist, in dieser Reihenfolge
30 enthält.

Der Siliciumatome im Molekül enthaltende modifizierte Polyvinylalkohol, wie er gemäß der vorliegenden Er-

- findung verwendet wird, ist nicht besonders beschränkt, sofern er Siliciumatome im Molekül hat. Jedoch enthalten die allgemein geeigneten Polyvinylalkohole die Siliciumatome mit reaktiven Substituenten wie Alkoxygruppen, Acyloxygruppen, Hydroxylgruppen, die durch Hydrolyse erhalten wurden, oder eine Alkalibase.

- Einzelheiten für Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyvinylalkoholen mit Siliciumatomen im Molekül sind in der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 193189/83 beschrieben. Die Siliciumatome im Molekül enthaltenden modifizierten Polyvinylalkohole, wie sie gemäß der Erfindung verwendet werden, können nach diesen bekannten Verfahren hergestellt werden.

- Im folgenden wird eine Übersicht über derartige Verfahren vorgelegt. Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten modifizierten Polyvinylalkohole ist nicht auf diejenigen beschränkt, die in der vorstehend angegebenen Patentanmeldung beschrieben sind, und es können auch andere übliche Verfahren eingesetzt werden:

- (a) Ein Verfahren, welches die Einführung der Siliciumatome in Polyvinylalkohol oder modifiziertes Polyvinylacetat mit Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen durch nachträgliche Umsetzung mit einem Silylierungsmittel umfaßt.

- (b) Ein Verfahren, welches die Verseifung eines Copolymeren eines Vinylesters und eines olefinisch ungesättigten, ein Siliciumatom enthaltenden Monomeren umfaßt.

- Das Verfahren (a) wird beispielsweise in folgender Weise durchgeführt.

Das Silyliermittel wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst, welches mit dem Silyliermittel nicht reagiert. In dieser Lösung werden Polyvinylalkohol oder ein modifiziertes Polyvinylacetat, welches 5 Carboxylgruppen oder Hydroxylgruppen enthält, suspendiert, und die Suspension wird auf eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt des Silyliermittels erhitzt. Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetat reagieren mit dem Silyliermittel, wodurch der modifizierte, Siliciumatome im Molekül enthaltende Polyvinyl- 10 alkohol erhalten wird. Das Vinylacetat wird gegebenenfalls weiter mit einem Alkalikatalysator verseift.

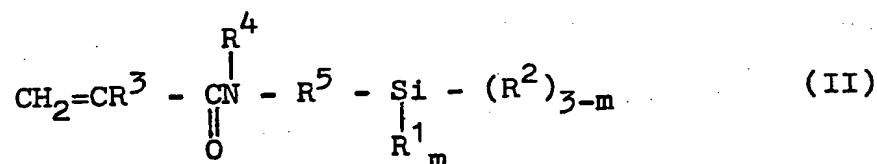
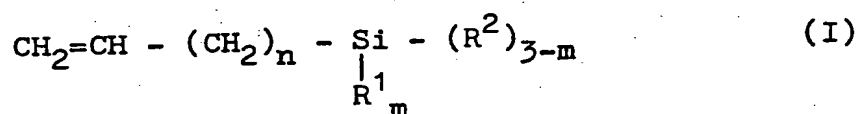
Bei diesem Verfahren eingesetzte Silyliermittel umfassen Organohalogensilane, Organosiliconester, 15 Organoalkoxysilane, Organosilanole, Aminoalkylsilane und Organosiliconisocyanate. Das Einführungsmaß des Silyliermittels, d.h. die Umwandlungsgeschwindigkeit, kann in geeigneter Weise durch Steuerung der Menge des eingesetzten Silyliermittels und der Reaktionszeit ge- 20 steuert werden.

Das Verfahren (b) wird beispielsweise in folgender Weise ausgeführt.

Ein Vinylester und ein olefinisch ungesättigtes, ein Siliciumatom im Molekül enthaltendes Monomeres 25 werden in Alkohol in Gegenwart eines radikalischen Polymerisationsinitiators copolymerisiert. Zu der Lösung des erhaltenen Copolymeren in Alkohol wird ein alkalischer oder saurer Katalysator zur Verseifung des Copolymeren zugesetzt, wodurch ein Siliciumatome im Molekül enthaltender modifizierter Polyvinylalkohol er- 30 halten wird.

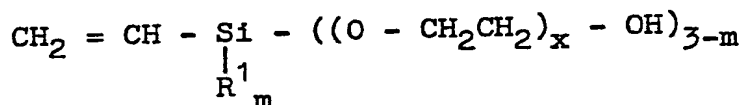
3519575

Bei diesem Verfahren verwendbare Vinylester umfassen Vinylacetat und Vinylpropionat. Jedoch wird Vinylacetat vom Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit bevorzugt. Olefinisch ungesättigte, ein Siliciumatom im Molekül enthaltende Monomere, die bei diesem Verfahren verwendet werden können, umfassen Vinylsilane entsprechend der allgemeinen Formel (I) und (Meth)acrylamid-alkylsilane entsprechend der allgemeinen Formel (II):



- 10 worin n eine Zahl von 0 bis 4, m eine Zahl von 0 bis 2,
 15 R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, R^2
 eine Alkoxygruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen oder
 eine Acyloxygruppe (worin die Alkoxygruppe oder die
 Acyloxygruppe einen sauerstoffhaltigen Substituenten
 tragen kann), R^3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl-
 15 gruppe und R^4 ein Wasserstoffatom, eine Alkylengruppe
 mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einen zweiwertigen
 organischen Rest, worin die Kettenkohlenstoffatome mit
 Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sind, mit der Maß-
 20 gabe bedeuten, daß, falls das Monomere zwei oder mehr
 Reste R^1 enthält, die Reste R^1 gleich oder unterschied-
 lich sein können und daß, falls das Monomere zwei oder
 mehr Reste R^2 enthält, die Reste R^2 gleich oder unter-
 schiedlich sein können.

Beispiele für Vinylsilane entsprechend der allgemeinen Formel (I) umfassen Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris-(β-methoxyethoxy)silan, Vinyltriacetoxysilan, Allyltrimethoxysilan, Allyltriacetoxysilan, Vinylmethoxydiacetoxysilan, Vinyldimethoxymethylsilan, Vinyldimethylethoxysilan, Vinylmethoxydiacetoxysilan, Vinyldimethylacetoxysilan, Vinylisobutyldimethoxysilan, Vinyltriisopropoxysilan, Vinyltributoxysilan, Vinyltrihexyloxysilan, Vinylmethoxydi-
 10 hexyloxysilan, Vinyltriocetyloxysilan, Vinyldimethoxyoctyloxysilan, Vinyldimethoxydioctyloxysilan, Vinylmethoxydilauryloxysilan, Vinyldimethoxylauryloxysilan, Vinylmethoxydioleyloxysilan, Vinyldimethoxyoleyloxysilan und mit Polyethylenglycol umgesetzte Vinylsilane
 15 entsprechend der allgemeinen Formel



worin R^1 und m jeweils die vorstehende Bedeutung besitzen und x eine Zahl von 1 bis 20 bedeutet.

Beispiele für Acrylamid-alkylsilane und Methacrylamid-alkylsilane entsprechend der allgemeinen Formel (II)
 20 umfassen 3-(Meth)acrylamid-Propyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamid-propyltriethoxysilan, 3-(Meth)acrylamid-propyltri-(β-methoxyethoxy)silan, 2-(Meth)acrylamid-2-methylpropyltrimethoxysilan, 2-(Meth)acrylamid-2-methylethyltrimethoxysilan, N-(2-(meth)acrylamid-ethyl)-
 25 amino-propyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamid-propyltriacetoxysilan, 2-(Meth)acrylamid-ethyltrimethoxysilan, 1-(Meth)acrylamid-methyltrimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamid-propylmethyldimethoxysilan, 3-(Meth)acrylamid-propyldimethylmethoxysilan und 3-(N-Methyl-(meth)acrylamid-propyltrimethoxysilan.
 30

Die modifizierten Polyvinylalkohole mit Silicium-
atomen können im Rahmen der Erfindung allein oder in
Kombination verwendet werden. Falls ein Vinylester und
ein olefinisch ungesättigtes, ein Siliciumatom im Mole-
kül enthaltendes Monomeres verwendet werden, können an-
dere ungesättigte Monomere, die zur Copolymerisation
mit derartigen Monomeren fähig sind, gewünschtenfalls
gleichfalls im Copolymeren zusätzlich zu den vorstehend
angegebenen beiden Komponenten vorliegen.

10 Für den gemäß der Erfindung verwendeten modifizier-
ten, Siliciumatome im Molekül enthaltenden Polyvinyl-
alkohol werden die verseiften Produkte von Copolymeren
aus einem olefinisch ungesättigten, ein Siliciumatom im
Molekül enthaltenden Monomeren entsprechend der allgemei-
nen Formel (I) und Vinylacetat, die nach dem Verfahren (b)
15 hergestellt sind, bevorzugt. Ein verseiftes Produkt aus
einem Copolymeren von Vinyltrimethoxysilan und/oder Vinyl-
tributoxysilan entsprechend der allgemeinen Formel (I) und
Vinylacetat wird besonders bevorzugt.

Der Gehalt an Siliciumatomen in dem modifizierten,
20 Siliciumatome im Molekül enthaltenden Polyvinylalkohol,
wie er nach den vorstehend angegebenen Verfahren erhalten
wurde, kann in geeigneter Weise innerhalb eines breiten
Bereiches entsprechend dem Gebrauchszweck gewählt werden,
liegt jedoch im allgemeinen im Bereich von etwa 0,01 bis
25 10 Mol-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis 2,5 Mol-%, berechnet
als olefinisch ungesättigte Monomereinheit mit dem Gehalt
eines Siliciumatoms.

Der Polymerisationsgrad des modifizierten, Silicium-
atome im Molekül enthaltenden Polyvinylalkohol ist nicht
30 besonders beschränkt, liegt jedoch allgemein in einem Be-

reich von etwa 250 bis 3000, vorzugsweise etwa 300 bis 2000 und am stärksten bevorzugt etwa 500 bis 2000. Das Ausmaß der Verseifung der Vinylacetateinheit unterliegt keiner Beschränkung, liegt jedoch vorzugsweise im Bereich
5 von etwa 70 bis 100 Mol-%.

Die kolloidale Kieselsäure und/oder amorphe Kieselsäure, die gemäß der Erfindung zusammen mit dem Siliciumatome aufweisenden modifizierten Polyvinylalkohol verwendet werden, sind solche, wie sie industriell hergestellt
10 werden. Kolloidale Kieselsäure ist eine kolloidale Lösung, die durch Dispergierung von sehr feinen Körnern von Kieselsäureanhydrid in Wasser als Dispersionsmedium erhalten wurde. Die Körner haben bevorzugt eine Teilchengröße von
15 etwa 10 µm bis 100 µm und ein spezifisches Gewicht von etwa 1,1 bis 1,3. In diesem Fall wird eine kolloidale Lösung mit einem pH-Wert von etwa 4 bis 10 in günstiger Weise verwendet.

Die amorphe Kieselsäure wird industriell durch ein Naßverfahren oder ein Gasphasenverfahren hergestellt. Es
20 wird bevorzugt, amorphe Kieselsäure mit einer primären Korngröße von etwa 10 bis 30 µm, einer sekundären Korngröße von etwa 0,5 bis 10 µm, einer Ölabsorptionsmenge (JIS K5101) von etwa 150 bis 300 ml/100 g, einem scheinbaren spezifischen Gewicht (JIS K6223) von etwa 0,1 bis
25 0,3 g/ml und einem pH-Wert (wäßrige Suspension mit 5 Gew.-%) von etwa 6 bis 10 zu verwenden.

Um eine Schutzschicht unter Anwendung des vorstehend abgehandelten siliciumhaltigen Polyvinylalkohols und kolloidaler Kieselsäure und/oder amorpher Kieselsäure zu bilden, wird ein Gemisch mit dem geeigneten
30 Verhältnis auf eine wärmeempfindliche Farbausbildungs-

3519575

schicht nach den üblichen Beschichtungsverfahren aufgebracht, beispielsweise durch ein Luftmesserbeschichtungsverfahren, ein Bügelbeschichtungsverfahren, ein Gardinenüberzugsverfahren, einem Blattbeschichtungsverfahren
5 und dgl.

Das geeignete Mischverhältnis von kolloidaler Kieselsäure und/oder amorpher Kieselsäure zu siliciumhaltigem Polyvinylalkohol liegt im Bereich von etwa 0,05 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, stärker bevorzugt etwa 0,2 bis 2 Gewichtsteilen an kolloidaler Kieselsäure und/oder amorphem Silicium, bezogen auf 1 Gewichtsteil des siliciumhaltigen Polyvinylalkohols. Die Beschichtungsmenge der Schutzschicht liegt im Bereich von etwa 0,2 bis 5,0 g/m², vorzugsweise etwa 0,5 bis 3 g/m², berechnet als Feststoffkomponente.
10
15

Falls die Beschichtungsmenge zu gering ist, wird die Beständigkeit gegenüber verschiedenen Chemikalien schlechter, und falls die Beschichtungsmenge zu groß ist, wird die thermische Ansprechbarkeit der wärmeempfindlichen Farbausbildungsschicht geschädigt. Infolgedessen kann die Beschichtungsmenge entsprechend den beiden Verhaltenserfordernissen bestimmt werden.
20

Ferner können die üblicherweise verwendeten Binder wie Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Stärke, Carboxymethylcellulose, Styrol-Maleinsäurecopolymere, Diisobutylmaleinsäurecopolymere, Polyamidharze oder Polyacrylamidharze gewünschtenfalls in der Beschichtungsschicht gemäß der Erfindung eingesetzt werden. In der Beschichtungsschicht können auch anorganische Pigmente, Metallseifen, Wachse oder oberflächenaktive Mittel enthalten sein.
25
30

Die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht des wärmeempfindlichen Papiers gemäß der Erfindung wird durch Auftragung einer allgemein auf diesem Fachgebiet verwendeten Beschichtungslösung, welche aus einem
5 praktisch farblosen elektronenliefernden Farbstoff (Farbbildner), einer sauren Substanz (Farbentwickler), einer wärmeschmelzbaren Substanz, einem organischen oder anorganischen Pigment, einem Binder und gegebenenfalls einer Metallseife oder einem Wachs aufgebaut ist, auf
10 ein Papier oder einen Schichtträger aus einem synthetischen Harzfilm hergestellt.

Der Farbbildner und der Farbentwickler sind getrennt in einem wasserlöslichen Polymeren (Binder) mittels einer Kugelmühle und dgl. dispergiert. Die Dispergierung wird
15 ausgeführt, bis eine durchschnittliche, auf das Volumen bezogene Teilchengröße des Farbbildners und des Farbentwicklers von 5 μ m oder weniger, vorzugsweise 2 μ m oder weniger, erreicht ist. Nach Beendigung der Dispergierung werden die beiden Lösungen vermischt, um die wärmeemp-
20 findliche Beschichtungslösung herzustellen.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Farbbildner umfassen Triarylmethanverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Thiazinverbindungen und Spiropyranverbindungen. Triarylmethanverbindungen umfas-
25 sen 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid, d.h. Kristallviolett-lacton, 3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phthalid, 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(1,3-dimethylindol-3-yl)phthalid und 3-(p-Dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindol-3-yl)phthalid. Diphenylmethanverbindungen
30 umfassen 4,4'-Bis-dimethylaminobenzohydrinbenzylether, N-Halogen-phenyl-leuco-auramin, N-2,4,5-Trichlorphenyl-leuco-auramin und dgl. Xanthenverbindungen umfassen

3519575

- Rhodamin-B-anilinolactam, Rhodamin-(p-nitroanilino)-lactam, Rhodamin-B-(p-chloranilino)-lactam, 2-Dibenzylamino-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-diethylaminofluoran,
- 5 2-Anilino-3-methyl-6-N-cyclohexyl-N-methylaminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-N-ethyl-N-isoamylaminofluoran, 2-o-Chloranilino-6-diethylaminofluoran, 2-m-Chloranilino-6-diethylaminofluoran, 2-(3,4-Dichloranilino)-6-diethylaminofluoran, 2-Octylamino-6-diethylaminofluoran,
- 10 2-Dihexylamino-6-diethylaminofluoran, 2-m-Trichloromethylanilino-6-diethylaminofluoran, 2-Butylamino-3-chloro-6-diethylaminofluoran, 2-Ethoxyethylamino-3-chloro-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-3-chloro-6-diethylaminofluoran, 2-Diphenylamino-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-
- 15 3-methyl-6-diphenylaminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-5-chloro-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-diethylamino-7-methylfluoran, 2-Anilino-3-methoxy-6-dibutylaminofluoran, 2-o-Chloranilino-6-dibutylaminofluoran, 2-p-Chloranilino-3-ethoxy-6-diethylaminofluoran,
- 20 2-Phenyl-6-diethylaminofluoran, 2-o-Chloranilino-6-p-butylanilinofluoran, 2-Anilino-3-pentadecyl-6-diethylaminofluoran, 2-Anilino-3-ethyl-6-dibutylaminofluoran, 2-Anilino-3-ethyl-6-N-ethyl-N-isoamylaminofluoran, 2-Anilino-3-methyl-6-N-ethyl-N-γ-methoxypropylamino-
- 25 fluoran, 2-Anilino-3-phenyl-6-diethylaminofluoran, 2-Diethylamino-3-phenyl-6-diethylaminofluoran und 2-Anilino-3-methyl-6-N-isoamyl-N-ethylaminofluoran.
- Thiazinverbindungen umfassen Benzoyllaucomethylenblau und p-Nitrobenzylleucomethylenblau. Spiroverbindungen um-
- 30 fassen 3-Methyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Ethyl-spiro-dinaphthopyran, 3,3'-Dichloro-spirodinaphthopyran, 3-Benzyl-spiro-dinaphthopyran, 3-Methyl-naphtho-(3-methoxybenzo)-spiropyran und 3-Propyl-spiro-dibenzopyran. Die vorstehenden Farbbildner können allein oder in Kombination ver-
- 35 wendet werden.

Die gemäß der Erfindung verwendeten Farhentwickler umfassen Bisphenole wie 2,2-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-propan(Bisphenol A), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,2-Bis-(4'-hydroxy-3',5'-dichlorphenyl)propan, 5 1,1-Bis-(4'-hydroxyphenyl)cyclohexan, 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)-hexan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)propan, 1,1-Bis-(4'-hydroxyphenyl)-butan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-pentan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)hexan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)heptan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)octan, 10 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-2-methyl-pentan, 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)-2-ethyl-hexan oder 1,1-Bis(4'-hydroxyphenyl)dodecan, Salicylsäuren wie 3,5-Di- α -methylbenzylsalicylsäure, 3,5-Di-tert.-butylsalicylsäure oder 3- α , α -Dimethylbenzylsalicylsäure und deren mehrwertige 15 Metallsalze, wobei insbesondere die Zinksalze und Aluminiumsalze bevorzugt werden, Oxybenzoesäureester wie Benzyl-p-hydroxybenzoat oder 2-Ethylhexyl-p-hydroxybenzoat, und Phenole wie p-Phenylphenol, 3,5-Diphenylphenol oder Cumylphenol. Die Bisphenole werden besonders bevorzugt. 20

Als Binder werden Verbindungen, die sich in einer Menge von etwa 5 Gew.-% oder mehr in Wasser von 25°C lösen, günstigerweise verwendet. Beispiele hiervon umfassen 25 Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke, Gelatine, Gummiarabicum, Kasein, Styrol-Maleinsäureanhydridcopolymer-Hydrolysate, Ethylen-Maleinsäureanhydridcopolymer-Hydrolysate, Isobutylen-Maleinsäureanhydridcopolymer-Hydrolysate, Polyvinylalkohol und Carboxyl-modifizierter Polyvinylalkohol.

30 Als ölabsorbierende Pigmente werden gewünschtenfalls anorganische Pigmente wie Zinkoxid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Titanoxid, Lithopone, Talk, Agalmatolit,

3519575

Kaolin, Aluminiumhydroxid und calciniertes Kaolin und organische Pigmente wie Harnstoff-Formaldehydharz und Polyethylenpulver verwendet.

5 Als Metallseifen werden Metallsalze höherer aliphatischer Säuren gegebenenfalls verwendet. Zinkstearat, Calciumstearat, Aluminiumstearat und dgl. können verwendet werden.

10 Wachse unter Einschluß von Polyethylenwachs, Carnaubawachs, Paraffinwachs, mikrokristallinem Wachs und aliphatische Säureamide werden gegebenenfalls verwendet.

Gewünschtenfalls können Antioxidationsmittel, Mittel zur Absorption von Ultraviolettlicht und Mittel zur Verbesserung der Bildkonservierung zugesetzt werden.

15 Geeignete Mittel zur Verbesserung der Bildkonservierung umfassen mit einer Alkylgruppe in mindestens der 2- oder 6-Stellung substituierte Phenole und deren Derivate. Insbesondere werden mit einer verzweigten Alkylgruppe in einer oder mehr der 2- und 6-Stellungen
20 substituierte Phenole und deren Derivate bevorzugt. Darüber hinaus werden Verbindungen mit einer Mehrzahl von Phenolgruppen im Molekül bevorzugt und insbesondere werden solche mit 2 oder 3 Phenolgruppen bevorzugt.

25 Die Beschichtungslösung wird auf einen Papierträger oder einen Schichtträger wie ein neutrales Papier, holzfreies Papier oder einen Kunststofffilm aufgetragen und getrocknet. Im Fall der Herstellung der Beschichtungslösung können sämtliche Komponenten von Anfang an gemischt werden und dann dispers zerteilt werden oder sie
30 können zuerst getrennt dispergiert werden und dann zu einer geeigneten Kombination vermischt werden.

Falls Papier als Schichtträger verwendet wird, wird es bevorzugt, eine dünne Harzschicht auf der Rückseite zur wärmeempfindlichen Farbausbildungsschicht auszubilden oder die Schicht auf dem Träger auszubilden, um einen
5 Kräuselungsausgleich zu erhalten.

Im folgenden sind spezifische Beispiele gegeben, die Ausführungsformen der Erfindung im einzelnen zeigen. Die vorliegende Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele in irgendeiner Weise beschränkt. Falls nichts anderes an-
10 gegeben ist, sind sämtliche Teile, Prozentsätze und Verhältnisse auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

10 g 2-Anilino-3-methyl-6-N-cyclohexyl-N-methylamino-
fluoran als elektronenliefernder farbloser Farbstoff und
15 25 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungszahl 98 %, Polymerisationsgrad 1000) wurden zusammen mit 25 g Wasser in einer Kugelmühle während 24 Stunden verarbeitet, um eine Dispersion (A) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,5 µm zu erhalten.

20 In gleicher Weise wurden 10 g Benzyl-p-oxybenzoat, 5 g 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 15 g Calciumcarbonat (Brilliant 15, Produkt der Shiraishi Kogyo Co.) und 25 g einer 10 %iger wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungszahl 98 %, Polymerisations-
25 grad 1000) zusammen mit 50 g Wasser in einer Kugelmühle während 24 Stunden verarbeitet, so daß eine Dispersion (B) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1,5 µm erhalten wurde.

Die Dispersion (A) und die Dispersion (B) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 1:3 vermischt. Zu 200 g des erhaltenen Gemisches wurden 15 g einer wäßrigen 21 %igen Dispersion von Zinkstearat zugesetzt und darin dispergiert, so daß die Beschichtungslösung für die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht erhalten wurde.

Die in dieser Weise hergestellte Beschichtungslösung für die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht wurde auf ein Grundpapier mit einem Flächengewicht von 47 g/m^2 zu einer Beschichtungsmenge mit einem Feststoffgehalt von 5 g/m^2 aufgezogen und bei 60°C während 1 Minute getrocknet, so daß die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht auf dem Grundpapier gebildet wurde.

Auf die erhaltene wärmeempfindliche, farbbildende Schicht wurde eine Beschichtungslösung für die Überzugsschicht, die in folgender Weise hergestellt wurde, zu einer Überzugsmenge mit einem Feststoffgehalt von $2,5 \text{ g/m}^2$ aufgetragen, bei 50°C während 2 Minuten zur Bildung der Überzugsschicht getrocknet und einer Kalandrierbehandlung unterworfen, so daß das wärmeempfindliche Aufzeichnungspapier gemäß der Erfindung erhalten wurde, welches eine Glätte von 850 Sekunden (JIS P8119) hatte.

Herstellung der Beschichtungslösung für die Überzugsschicht:

Wäßrige 10 %ige Lösung eines siliciumhaltigen modifizierten Polyvinylalkohols (Vinyltrimethoxysilan-Vinylacetatcopolymeres, welches 0,5 Mol-% Silicium als Vinylsilaneinheit enthält, worin die Verseifungszahl des Vinylacetats 98,3 % und der Polymerisationsgrad etwa 500 beträgt)

70 g

3519575

| | | |
|---|---|--------|
| | 20 %ige kolloidale Kieselsäure (Snowtex C, Produkt der Nissan Chemical Industries, Ltd.) | 12,5 g |
| | 50 %ige Kaolindispersion | 10 g |
| 5 | 21 %ige Paraffinwachsdispersion (durchschnittliche Kohlenstoffatomzahl 30) | 2,5 g |
| | 30 %ige Zinkstearatdispersion | 1,5 g |

Die vorstehenden Komponenten wurden gemischt und die Beschichtungslösung für die Überzugsschicht hergestellt.

10

Beispiel 2

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch die Beschichtungslösung für die Überzugsschicht mit der folgenden Zusammensetzung verwendet wurde:

| | | |
|----|---|------|
| 15 | Wäßrige 5 %ige Lösung eines siliciumhaltigen modifizierten Polyvinylalkohols (Vinyltrimethoxysilan-Vinylacetatcopolymeres, welches 0,5 Mol-% Silicium als Vinylsilaneinheit enthielt, wobei die Verseifungszahl der Vinylacetateinheit 98,5 % und der Polymerisationsgrad etwa 1000 betrug) | 50 g |
| | Wäßrige 25 %ige Lösung von Polyamid | 5 g |
| 20 | 20 %ige calciumbehandelte amorphe Kieselsäure (Ölabsorptionswert 150 ml/100 g, JIS K5101) | 10 g |
| 25 | 50 %ige Calciumcarbiddispersion | 10 g |

3519575

| | |
|------------------------------------|-------|
| 30 %ige Zinkstearatdispersion | 1,5 g |
| 20 %ige Stearinsäureamiddispersion | 2,5 g |

Die vorstehenden Komponenten wurden gemischt und die Beschichtungslösung für die Überzugsschicht hergestellt.

5

Beispiel 3

10 g 2-Anilino-3-methyl-6-N-isoamyl-N-ethylamino-fluoran als elektronenliefernder farbloser Farbstoff und 25 g einer 10 %igen wäßrigen Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungszahl 98 %, Polymerisationsgrad 500) wurden zusammen mit 25 g Wasser in einer Kugelmühle während 24 Stunden verarbeitet, um die Dispersion (A) herzustellen.

15 In gleicher Weise wurden 20 g 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 15 g Stearinsäureamid, 20 g calcinirtes Kaolin und 25 g einer wäßrigen 10 %igen Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungszahl 98 %, Polymerisationsgrad 1000) zusammen mit 50 g Wasser in einer Kugelmühle während 24 Stunden verarbeitet, so daß die Dispersion (B) hergestellt wurde.

20 Die Dispersion (A) und die Dispersion (B) wurden in einem Gewichtsverhältnis von 1:1 vermischt. Zu 200 g des erhaltenen Gemisches wurden 15 g einer 21 %igen wäßrigen Zinkstearatdispersion zugesetzt und ausreichend dispergiert, um die Beschichtungslösung für die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht herzustellen.

25 Die hergestellte Beschichtungslösung für die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht wurde auf ein Grundpapier mit einem Flächengewicht von 45 g/m^2 zu einer Beschichtungsmenge mit einem Feststoffgehalt von 5 g/m^2

aufgezogen und bei 60°C während 1 Minute getrocknet, so daß die wärmeempfindliche, farbbildende Schicht auf dem Grundpapier hergestellt wurde.

- 5 Auf die erhaltene wärmeempfindliche farbbildende Schicht wurde die in Beispiel 1 beschriebene Beschichtungslösung für die Überzugsschicht zu einer Beschichtungsmenge mit einem Feststoffgehalt von $0,5 \text{ g/m}^2$ aufgetragen, bei 50°C während 2 Minuten zur Bildung der Überzugsschicht getrocknet und einer Kalandrierbehandlung unterworfen, so daß ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier gemäß der Erfindung erhalten wurde, welches eine Glätte von 1200 Sekunden besaß.
- 10

Vergleichsbeispiele 1 und 2

- 15 Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere zum Vergleich wurden in der gleichen Weise wie in den Beispielen 1 und 3 erhalten, wobei jedoch die Überzugsschicht nicht ausgebildet wurde.

Vergleichsbeispiele 3 bis 7

- 20 Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere für den Vergleich wurden jeweils in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten, wobei jedoch in jedem Fall eine Überzugsschicht mit den folgenden Beschichtungslösungen gebildet wurde.

Vergleichsbeispiel 3:

- 25 20 %ige kolloidale Kieselsäuredispersion allein
Beschichtungsmenge $2,5 \text{ g/m}^2$
(Feststoffgehalt)

3519575

Vergleichsbeispiel 4:

| | | |
|---|---|------|
| | Wäßrige 7 %ige Lösung des siliciumhaltigen modifizierten Polyvinylalkohols, der in Beispiel 1 verwendet wurde | 70 g |
| 5 | 50 %ige Kaolindispersion | 10 g |
| | Beschichtungsmenge 2,5 g/m ² (Feststoffgehalt) | |

Vergleichsbeispiel 5:

| | | |
|----|--|-------|
| | 1 %ige wäßrige Lösung von Alginsäure | 500 g |
| 10 | 50 %ige Kaolindispersion | 10 g |
| | Beschichtungsmenge 2,5 g/m ² (Feststoffgehalt) | |

Vergleichsbeispiel 6:

| | | |
|----|---|------|
| 15 | 10 %ige wäßrige Lösung von Polyvinylalkohol (Verseifungszahl 97 %, Polymerisationsgrad etwa 1000) | 50 g |
| | 50 %ige Kaolindispersion | 50 g |
| | Beschichtungsmenge 2,5 g/m ² (Feststoffgehalt) | |

20 Vergleichsbeispiel 7:

| | | |
|----|---|------|
| | 10 %ige wäßrige Lösung eines carboxyl- modifizierten Polyvinylalkohols (Carboxylmodifikationszahl etwa 5 %) | 50 g |
| | 50 %ige Kaolindispersion | 50 g |
| 25 | Beschichtungsmenge 2,5 g/m ² (Feststoffgehalt) | |

Die Vergleiche der wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere gemäß der Erfindung und der Vergleichsaufzeichnungspapiere wurden in folgender Weise durchgeführt.

(1) Schleier und Farbbildungseigenschaften

- 5 Die Aufzeichnung wurde durchgeführt durch Aufbringung einer Energie von 2 ms/Fleck und 50 mJ/m² auf das Aufzeichnungselement mit einer Dichte einer Hauptrasterung von 5 Flecken/mm und einer Unterrasterung von 6 Flecken/mm. Der Schleier (Dichte vor der Aufzeichnung) und die Farbdichte nach der Aufzeichnung (Anfangsdichte) wurden mit dem Reflexionsdensitometer Macbeth RD-514 unter Anwendung eines visuellen Filters gemessen.

(2) Beständigkeit gegenüber Bürobedarf, Kosmetika, verschiedenen Chemikalien und Ölen

- 15 Die Beständigkeit der ungefärbten Teile des wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiers gegenüber fluoreszierenden Federn, Markierungsdruckfarbe, wäßriger Paste, Diazoentwicklungslösung, Äthanol und Haarkosmetik, d.h. Schleier, die Beständigkeit gegenüber wäßriger Tinte und Zinnober-siegeldruckfarbe, d.h. Flecken, und die Beständigkeit der
- 20 gefärbten Teile gegenüber Zellophanbändern, Handcreme, Polyvinylchloridbögen und Rizinusöl (Erlöschen der Farbe) wurden gemessen.

(3) Laufeignung für wärmeempfindliches Faksimile

- 25 Unter Anwendung eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapieres, das in einem wärmeempfindlichen Faksimile (Matsushita Denso: UF-920) verarbeitet wurde, wurden Tests hinsichtlich des Druckes, des Klebens und der Haftung von Schmutz, die eine Verschmutzung des Kopfes verursachen,
- 30 durchgeführt.

(4) Blockierung

5 μ l Wasser wurden auf die Oberfläche eines Aufzeichnungspapieres getropft und ein unbeschichtetes Grundpapier auf dieses gelegt. Nachdem es in der Luft während 1 Stunde
5 getrocknet war, wurde das Grundpapier abgestreift und die Haftungsfestigkeit zwischen dem Aufzeichnungspapier und dem Grundpapier wurde untersucht. Es wird bevorzugt, daß keine Haftung verursacht wird.

Die Ergebnisse der vorstehenden Versuche sind in Tabelle I zusammengefaßt. Aus diesen Werten ergibt es sich,
10 daß die wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere gemäß der Erfindung ausgezeichnet hinsichtlich der Beständigkeit gegen verschiedenen Bürobedarf und Öle sind und ausgezeichnet hinsichtlich Kleben, Haftung an dem Thermalkopf und
15 Blockierung sind, wenn auch ihre Farbausbildung (Dichte) geringfügig schlechter wie diejenige der wärmeempfindlichen Aufzeichnungspapiere ohne Beschichtungsschicht der Vergleichsbeispiele ist.

3519575

Tabelle 1

| Schleier auf ungefärbten Teilen aufgrund verschiedener Bürobedarfsgegenstände, Kosmetika, Chemikalien und Ölen | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------|------------------------------|---|------------------------------|---|--------------------------------------|---|-----------------------|---|---------------------------------------|---|---------|---|-------------------|---|
| Farb- dich- te | Schleier | Fluores- zenz- feder A | | Fluores- zenz- feder B | | Markie- rungs- druck- farbe | | Wäß- rige Paste | | Diaz- entwick- lungs- lösung | | Ethanol | | Haar- kosmetik | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| Beispiel 1 | 1,05 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 1,08 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 0,90 | 0,07 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vergleichs- beispiel 1 | 1,15 | 0,08 | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| 2 | 0,98 | 0,06 | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| 3 | 1,06 | 0,09 | P | P | P | P | X | P | P | X | X | X | X | P | P |
| 4 | 1,02 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | P | P | P | P | P | P | P |
| 5 | 1,00 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 6 | 1,03 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 1,03 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0 | P | P | 0 | P | P | P | P | P | P |

Fußnote:

Fluoreszenzfeder A: Pilotfleckenschreiber
B: Zebrafeder

Wäßrige Paste: Yamato Glustick

Diazoentwicklungslösung: Ricoh super dry

Haarkosmetik: Kanebo Eroika Hair Liquid

Flüssiger Stift: Pilot puti red

Stempel: Shachihata

Handcreme: Kao soap nibe

Markierungsdruckfarbe: Rot Nr. 500

Bewertung

O: Kein Problem beim praktischen Gebrauch

P: Geringe Probleme beim praktischen Gebrauch

X: Schlecht beim praktischen Gebrauch

3519575

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| <u>Flecken</u> | | <u>Erlöschen der Farbe in gefärbten Teilen</u> | | | | <u>Rizinus- öl</u> | <u>Kle- ben</u> | <u>Verschmut- zung des Kopfes</u> | <u>Blok- kieren</u> |
|----------------------------|---|--|----------------------------------|------------------------|--|------------------------|---------------------|---|-------------------------|
| <u>Flüssiger Stift</u> | <u>Zinnüber- siegel- druckfarbe</u> | <u>Stem- pel</u> | <u>Zello- phan- band</u> | <u>Hand- creme</u> | <u>Polyvinyl- chlorid- bogen</u> | | | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 0 | 0 | 0 | X | X | X | X | P | X | P |
| 0 | 0 | 0 | P | P | X | X | P | X | P |
| P | 0 | 0 | P | P | X | X | X | P | P |
| 0 | 0 | 0 | P | P | P | P | X | 0 | P |
| 0 | 0 | P | 0 | 0 | P | P | X | 0 | X |
| X | P | P | P | P | P | P | X | 0 | X |
| P | 0 | P | P | P | P | P | X | 0 | X |

3519575

Die Erfindung wurde vorstehend im einzelnen anhand spezifischer Ausführungsformen beschrieben, ohne daß die Erfindung hierauf begrenzt ist.

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**

